

10595096

PCT/EP2004/008226

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.I(a) OR (b)



23.08.2004

REC'D 02 SEP 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 39 305.6

Anmeldetag: 27. August 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG, 48165 Münster/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen

IPC: B 05 D, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung 5 farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen und ihre Verwendung.

10 Moderne Personenkraftwagen, insbesondere Personenkraftwagen der Oberklasse, weisen farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen auf. Bekanntermaßen umfassen diese eine Elektrotauchlackierung, eine Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht, eine farb- und/oder 15 effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Die Mehrschichtlackierungen werden mit Hilfe so genannter Nass-in-nass-Verfahren hergestellt, bei denen man auf eine getrocknete, indes nicht gehärtete Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert, wonach man zumindest Basislackschicht und Klarlackschicht gemeinsam thermisch 20 hält. In dieses Verfahren kann auch die Herstellung der Elektrotauchlackierung und der Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht einbezogen werden.

Die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen 25 bekanntermaßen die so genannte Automobilqualität auf. Gemäß dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 14, bedeutet dies, dass die betreffenden Mehrschichtlackierungen

(1) einen hohen Glanz,

- (2) eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI, distinctiveness of the reflected image),
- (3) ein hohes und gleichmäßiges Deckvermögen,
- (4) eine einheitliche Trockenschichtdicke,
- 5 (5) eine hohe Benzinbeständigkeit,
- (6) eine hohe Lösemittelbeständigkeit,
- (7) eine hohe Säurebeständigkeit,
- (8) eine hohe Härte,
- (9) eine hohe Abriebfestigkeit,
- 10 (10) eine hohe Kratzfestigkeit,
- (11) eine hohe Schlagfestigkeit,
- (12) eine hohe Zwischenschichthaftung und Haftung auf dem Substrat und
- (13) eine hohe Witterungsstabilität und UV-Beständigkeit

15 aufweisen. Dabei sind die Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten entscheidend für so wesentliche technologische Eigenschaften wie Schlagfestigkeit und Glätte und Verlauf der Gesamtlackierung. An die Qualität der 20 Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten werden deshalb besonders hohe Anforderungen gestellt.

Aber auch an die technologischen Eigenschaften der Beschichtungsstoffe, 25 aus denen diese Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten hergestellt werden, werden besondere Anforderungen gestellt. Zunächst einmal müssen sie die Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in der erforderlichen Qualität problemlos und

hervorragend reproduzierbar liefern. Sie müssen aber auch in einfacher und hervorragend reproduzierbarer Weise herstellbar sein.

- Nicht zuletzt müssen sie auch noch in der Linie beim Automobilhersteller
- 5 mit Hilfe moderner Applikationsmethoden in vergleichsweise hohen Nassschichtdicken ohne Lackstörungen applizierbar sein, um Trockenschichtdicken von 35 µm und mehr zu erzielen. Diese hohen Trockenschichtdicken, die für die einwandfreie technologische Funktion der Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder
- 10 Funktionsschichten notwendig sind, sind aber ein schwerwiegender Nachteil, denn sie bringen vergleichsweise hohe Rohstoff- und Energiekosten mit sich.

Die Automobilindustrie ist daher bestrebt, die Trockenschichtdicken der

15 Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten zu verringern, um die Rohstoff- und Energiekosten zu senken, ohne dass es hierbei zu einer Verschlechterung des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils der Mehrschichtlackierungen, insbesondere zu einer Verschlechterung der UV-Stabilität, kommt.

- 20 Zur Lösung dieser Probleme hat das aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1 bekannte Verfahren einen wichtigen Beitrag geleistet. Bei dem Verfahren wird ein Substrat mit einem Elektrotauchlack beschichtet. Die resultierende Elektrotauchlackschicht wird eingearbeitet.
- 25 Die resultierende Elektrotauchlackierung wird mit einem ersten, physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Basislack beschichtet. Die resultierende erste Basislackschicht wird, ohne sie zuvor vollständig zu härten, mit einem zweiten, thermisch härtbaren, wässrigen Basislack beschichtet. Die resultierende zweite Basislackschicht wird, ohne sie zuvor
- 30 vollständig zu härten, mit einem Klarlack beschichtet, wodurch eine

Klarlackschicht resultiert. Anschließend werden die erste und zweite Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingearbeitet.

Der erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack
5 enthält als Bindemittel mindestens ein wasserverdünntbares Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 10 bis 60 mg KOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4.000 bis 25.000 Dalton, das durch Umsetzung

10 - mindestens eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyester- und Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, und

- mindestens eines Polyisocyanats sowie gegebenenfalls

15 - mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine (potenziell) anionische Gruppe im Molekül,

20 - mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül und

25 - mindestens einer Verbindung eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 60 bis 600 Dalton, enthaltend Hydroxyl- und/oder Aminogruppen im Molekül

und Neutralisation des resultierenden Reaktionsprodukts herstellbar ist.
Der erste Basislack kann unter anderem Titandioxid als Pigment und
30 Talkum als Füllstoff enthalten. Der erste Basislack liefert eine erste

Basislackierung oder Funktionsschicht, die bei Trockenschichtdicken < 35 µm, vorzugsweise < 15 µm, die herkömmlichen Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten ohne Verlust von wesentlichen technologischen Eigenschaften der

5 Mehrschichtlackierungen zu ersetzen vermag.

Das bekannte Verfahren hat aber der Nachteil, dass der hierbei verwendete erste Basislack noch nicht die Lagerstabilität aufweist, die für die besonders wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens 10 wünschenswert wäre. Es ist daher notwendig, den ersten Basislack erst kurz vor seiner Applikation herzustellen, um Mehrschichtlackierungen mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften zu erhalten. Außerdem stellt der erste Basislack sozusagen eine Sonderanfertigung dar und kann deshalb nicht ohne weiteres auf der Basis des zweiten 15 Basislacks bereitgestellt werden. Des Weiteren hat es sich in wenigen Fällen gezeigt, dass die UV-Stabilität der betreffenden Mehrschichtlackierungen nicht mehr in vollem Umfang gewährleistet ist, weil die bekannte erste Basislackierung vergleichsweise viel UV-Strahlung zur Elektrotauchlackierung durchlässt, was unter Umständen zu 20 Haftungsproblemen führt. Zwar tritt dieses Problem nur in wenigen Fällen nach langer Exposition zum Sonnenlicht auf, es ist dennoch wünschenswert, dieses Problem ganz zu vermeiden.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1 ist ein Nass-in- 25 nass-Verfahren bekannt, bei dem eine nicht gehärtete Basislackschicht mit einem Klarlack beschichtet wird, wonach Basislackschicht Klarlackschicht gemeinsam eingearbeitet werden. Angaben über gegebenenfalls eingesetzte Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten fehlen. Für die 30 Herstellung der Basislackschicht und der Basislackierung wird ein

- wässriger Basislack eingesetzt, der unter anderem Titandioxid enthalten kann. Außerdem enthält er mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymersat (a.1), herstellbar durch Copolymerisation von mindestens einem säuregruppenfreien (Meth)Acrylatmonomeren (a.11), mindestens einem 5 säuregruppenfreien, hydroxylgruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.12) und mindestens einem von (a.11) und (a.12) verschiedenen, säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.13) in der organischen Lösung mindestens eines Polyurethans (a.16), das keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen 10 enthält, und fortgesetzte Copolymerisation unter Zugabe mindestens eines mindestens eine Säuregruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.14) und mindestens eines säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.15) sowie partielle oder vollständige Neutralisation. Der wässrige Basislack weist eine höhere Lagerstabilität 15 auf. Seine Verwendung zu Herstellung von Basislackierungen, die herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten ersetzen könnten, geht aus der DE 44 37 535 A 1 nicht hervor.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Substraten, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,
- 25 (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Lakkierung,
(B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung und
(C) mindestens eine transparente Lackierung,
- durch sukzessive Applikation mindestens eines physikalisch oder 30 thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A), mindestens eines

thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (B) und mindestens eines Beschichtungsstoffs (C) auf ein

- 5 (i) ungrundiertes Substrat,
- (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder
- (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

10 und gemeinsame Härtung

- (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder
- (2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung(en) (G)

15 bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern bei dem der eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) nicht nur eine höhere Lagerstabilität, sondern auch eine verbesserte Stabilität unter 20 Scherbelastung, insbesondere eine höhere Ringleitungsstabilität, aufweist. Der bei dem neuen Verfahren eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) soll in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher, wässriger Basislacke bereitgestellt werden können und erste farb- und/oder effektgebende Basislackierungen (A) liefern, die 25 selbst in einer Schichtdicke < 15 µm herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen können, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, 30 nachteilig beeinflusst werden. Dabei soll das neue Verfahren in bereits

vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Applikation durchgeführt werden können, ohne dass hierfür Umbauten notwendig werden. Darüber hinaus soll wegen des neuen Verfahrens in neu zu errichtenden Lackieranlagen völlig auf eine Anlage zu Applikation von Füllern verzichtet werden können.

5

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Substraten, umfassend, in
10 dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Lackierung,
- (B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung
und
- 15 (C) mindestens eine transparente Lackierung,

durch sukzessive Applikation mindestens eines physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A), mindestens eines thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (B) und mindestens
20 eines Beschichtungsstoffs (C) auf ein

- (i) ungrundiertes Substrat,
- (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung
- (G) beschichtetes Substrat oder
- 25 (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G)
beschichtetes Substrat

und gemeinsame Härtung

- 30 (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder

(2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung(en) (G)
gefunden, bei dem der Beschichtungsstoff (A)

5 (a.1) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, herstellbar durch Copolymerisation von mindestens einem säuregruppenfreien (Meth)Acrylatmonomeren (a.11), mindestens einem säuregruppenfreien, hydroxylgruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.12) und mindestens einem von (a.11) und (a.12) verschiedenen, säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.13) in der organischen Lösung mindestens eines Polyurethans (a.16), das keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, und fortgesetzte Copolymerisation unter Zugabe mindestens eines mindestens eine Säuregruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.14) und mindestens eines säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.15) sowie partielle oder vollständige Neutralisation,

20 (a.2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment,

(a.3) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment und

(a.4) Talkum

25

enthält.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf Substraten als 30 »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass der erfindungsgemäß eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) nicht nur eine höhere Lagerstabilität, sondern auch eine verbesserte Stabilität unter Scherbelastung, insbesondere eine höhere Ringleitungsstabilität, aufwies. Der erfindungsgemäß eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) konnte in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher, wässriger Basislacke bereitgestellt werden und lieferte und erste, farb- und/oder effektgebende Basislackierungen (A), die selbst in einer Schichtdicke < 15 µm Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen konnten, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst wurden. Dabei konnte das erfindungsgemäße Verfahren in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Spritzapplikation durchgeführt werden, ohne dass hierfür Umbauten notwendig wurden. Darüber hinaus konnte wegen des erfindungsgemäßen Verfahrens in neu zu errichtenden Lackieranlagen völlig auf eine Anlage zur Applikation von Füllern verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf den unterschiedlichsten Substraten.

Zeile 22, und Seite 22, Zeilen 13 bis 31, i. V. m. Tabelle 1, Seite 21,
bekannt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, dass der
5 eingesetzte, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A)
als wesentlichen Bestandteil mindestens ein, insbesondere ein,
(Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1) enthält.

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1) ist herstellbar durch
10 Copolymerisation von mindestens einem säuregruppenfreien
(Meth)Acrylatmonomeren (a.11), mindestens einem säuregruppenfreien,
hydroxylgruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.12) und
mindestens einem von (a.11) und (a.12) verschiedenen,
15 säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.13) in der
organischen Lösung mindestens eines Polyurethans (a.16), das keine
copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält,
und fortgesetzte Copolymerisation unter Zugabe mindestens eines
mindestens eine Säuregruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten
Monomeren (a.14) und mindestens eines säuregruppenfreien, olefinisch
20 ungesättigten Monomeren (a.15) sowie partielle oder vollständige
Neutralisation. Zur Verwendung in dem wässrigen Basislack (A), wird das
partiell oder vollständig neutralisierte (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1) in
Wasser dispergiert.

25 Vorzugsweise werden Carboxylgruppen als Säuregruppen eingesetzt.

Die Herstellung des (Meth)Acrylatcopolymerisats (a.1) ist an sich bekannt
und wird in der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, Seite 2,
Zeile 27, bis Seite 6, Zeile 22, im Einzelnen beschrieben.

Insbesondere sind

- die säuregruppenfreien (Meth)Acrylatmonomeren (a.11) aus Seite 2, Zeilen 55 bis 62,
- 5 - die säuregruppenfreien, hydroxylgruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.12) aus Seite 2, Zeile 63, bis Seite 3, Zeile 8,
- 10 - die von (a.11) und (a.12) verschiedenen, säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.13) aus Seite 3, Zeilen 9 bis 13,

der DE 44 37 535 A 1 bekannt.

- 15 Das von copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen freie Polyurethan (a.16) wird vorzugsweise durch Umsetzung
 - (a.161) mindestens eines, insbesondere eines, Polyols, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyester- und Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, und
 - 20 (a.162) mindestens eines, insbesondere eines, Polyisocyanats sowie gegebenenfalls
 - 25 (a.163) mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, und insbesondere zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen, und

mindestens eine, insbesondere eine, (potenziell) anionische Gruppe im Molekül,

- 5 (a.164) mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung, enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül und
- 10 (a.165) mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 60 bis 600 Dalton, enthaltend Hydroxyl- und/oder Aminogruppen im Molekül

15 hergestellt, wie dies im Einzelnen aus Seite 3, Zeile 17, bis Seite 5, Zeile 30 der DE 44 37 535 A 1 bekannt ist.

- 15 Insbesondere werden
- 20 die Polyester- und Polyetherpolyole (a.161) auf Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 19, i. V. m. Seite 4, Zeile 42 bis 53,
- 25 die Polyisocyanate (a.162) in Seite 4, Zeilen 20 bis 41,
- 30 die Verbindungen mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, insbesondere zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, und mindestens einer, insbesondere einer, (potenziell) anionischen Gruppe auf Seite 4, Zeile 53, bis Seite 5, Zeile 3,
- die Verbindungen mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer,

insbesondere einer, Poly(oxyalkylen)gruppe (a.164) auf Seite 4,
Zeilen 4 bis 8, und

5 die Verbindungen eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 60
bis 600 Dalton, enthaltend Hydroxyl- und/oder Aminogruppen auf
Seite 5, Zeilen 9 bis 30,

der DE 44 37 535 A 1 beschrieben.

- 10 Die organischen Lösungsmittel, worin die Monomeren (a.14) und (a.15) in der Gegenwart des Polyurethans (a.16) copolymerisiert werden, sowie die Copolymerisationsbedingungen sind aus der DE 44 37 535 A 1, Seite 5, Zeilen 31 bis 41, bekannt.
- 15 Die mindestens eine Säuregruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.14) sind aus Seite 5, Zeilen 43 bis 58, und die säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.15) aus Seite 5, Zeilen 59 bis 61, der DE 44 37 535 A 1 bekannt.
- 20 Vorzugsweise enthält das (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1), bezogen auf die Summe an Monomeren (a.11) bis (a.15), 40 bis 90 Gew.-% an Monomeren (a.11), 0 bis 45 Gew.-% an Monomeren (a.11), 0 bis 40 Gew.-% an Monomeren (a.13), 2,5 bis 15 Gew.-% an Monomeren (a.14) und 0 bis 60 Gew.-% an Monomeren (a.15) und insbesondere 40 bis 80 Gew.-% an Monomeren (a.11), 4 bis 34 Gew.-% an Monomeren (a.11), 10 bis 30 Gew.-% an Monomeren (a.13), 3 bis 7 Gew.-% an Monomeren (a.14) und 0 bis 28 Gew.-% an Monomeren (a.15) einpolymerisiert.
- 25

In dem (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1) kann das Verhältnis von
30 Polyurethan (a.16) zu einpolymerisierten Monomeren (a.11) bis (a.15)

breit variieren. Vorzugsweise enthält das (Meth)Acrylatcopolymersat (a1), bezogen auf seinen Festkörper, 5 bis 30 Gew.-% des Polyurethans (a.16) und 70 bis 95 Gew.-% an einpolymerisierten Monomeren (a.11) bis (a.15).

- 5 Vorzugsweise weist das (Meth)Acrylatcopolymersat (a.1) eine Hydroxylzahl von bis zu 200 mg KOH/g, insbesondere 60 bis 140 mg KOH/g, eine Säurezahl von 20 bis 100 mg KOH/g, insbesondere 25 bis 50 mg KOH/g, und eine Glasübergangstemperatur von - 40 bis + 60 °C, insbesondere - 20 bis + 40 °C, auf.

10

- Zur Verwendung in dem erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislack (A) wird das (Meth)Acrylatcopolymersat (a.1) partiell oder vollständig neutralisiert, wodurch ein Teil oder alle der potenziell anionischen Gruppen, d. h. der Säuregruppen, in anionische Gruppe 15 umgewandelt werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind aus der DE 44 37 535 A 1, Seite 6, Zeilen 7 bis 16, bekannt.

- Der Gehalt des erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislacks (A) an (Meth)Acrylatcopolymersat (a.1) kann sehr breit variieren und 20 richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an (a.1), bezogen auf den Festkörper von (A), bei 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%.

- Der erfindungsgemäß einzusetzende, wässrige Basislack (A) enthält 25 mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment (a.2). Vorzugsweise wird das Pigment (a.2) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und 30 phosphoreszierenden Pigmenten, insbesondere aus der Gruppe,

bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden Pigmenten, ausgewählt.

- Beispiele geeigneter Effektpigmente, die auch farbgebend sein können,
- 5 sind Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farnton von Rosa 10 bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 15 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

- Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind
- 20 Weißpigmente wie Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, 25 Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

- Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
10 Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis
»Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis
»Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite
567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich
vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52,
15 »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-
Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

- 20 Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind
Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

- Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

Beispiele geeigneter korrosionshemmender Pigmente sind Bleisilikate, Zinkphosphate oder Zinkborate.

Der Gehalt des wässrigen Basislacks (A) an den Pigmenten (a.2) kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Intensität der Effekte, insbesondere der optischen Effekte, und/oder dem Bunton, der oder die eingestellt werden soll oder sollen.

5

Erfnungsgemäß enthält der wässrige Basislack (A) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment (a.3), insbesondere zwei UV-Strahlung absorbierende Pigmente (a.3).

10 Vorzugsweise werden die UV-Strahlung absorbierenden Pigmente (a.3) aus der Gruppe, bestehend aus Titandioxid-Pigmenten und Russ-Pigmenten, ausgewählt. Bevorzugt werden mindestens ein Titandioxid-Pigment (a.3) und mindestens ein Russ-Pigment (a.3) verwendet.

15 Der Gehalt von (A) an Titandioxid- und/oder Russ-Pigment (a.3) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Grad der Transmission der UV-Strahlung, der durch die Pigmente (a.2) in den Basislackierungen (A) und (B) hervorgerufen wird.

20

Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an Titandioxid-Pigment (a.3), bezogen auf den Festkörper von (A), bei 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%.

25 Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an Russ-Pigment (a.3), bezogen auf den Festkörper von (A), bei 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%.

Erfindungsgemäß enthält der wässrige Basislack (A) mindestens ein, insbesondere ein, Talkum-Pigment (a.4). Der Gehalt von (A) an Talkum

30

Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren,

5 Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer.

Zwar kann der wässrige Basislack (A) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren ist es aber von

10 Vorteil, wenn er mit Hilfe der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA), vorzugsweise mit Hochrotationsglocken, appliziert wird. Vorzugsweise wird er in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Basislackschicht (A) eine Trockenschichtdicke von 8 bis 12 µm, insbesondere 10 bis 12 µm, resultiert.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige Basislackschicht (A) sofort mit dem thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoff (B) beschichtet. Oder sie wird zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend 20 mit dem thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoff (B) beschichtet.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoff (B) einen üblichen und bekannten wässrigen Basislack, wie er beispielsweise aus dem amerikanischen Patent US 25 5,114,789 A, Spalte 7, Zeile 41, bis Spalte 8, Zeile 33, Spalte 11, Zeilen 24 bis 50, und Spalte 13, Zeilen 30 bis 40, dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 9, Zeile 19, bis Seite 12, Zeile 38, oder den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 260 447 A 30 1, EP 0 297 576 A 1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A 1, EP 0 228 003 A 1,

EP 0 397 806 A 1, EP 0 574 417 A 1, EP 0 531 510 A 1, EP 0 581 211 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 593 454 A 1, DE 43 28 092 A 1, EP 0 299 148 A 1, EP 0 394 737 A 1, EP 0 590 484 A 1, EP 0 234 362 A 1, EP 0 234 361 A 1, EP 0 543 817 A 1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 5 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 649 865 A 1, EP 0 536 712 A 1, EP 0 596 460 A 1, EP 0 596 461 A 1, EP 0 584 818 A 1, EP 0 669 356 A 1, EP 0 634 431 A 1, EP 0 678 536 A 1, EP 0 354 261 A 1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1, EP 0 496 205 A 1, EP 0 10 358 979 A 1, EP 469 389 A 1, DE 24 46 442 A 1, DE 34 09 080 A 1, DE 195 47 944 A 1, DE 197 41 554 A 1, DE 199 48 004 A 1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt ist.

Insbesondere wird ein wässrige Basislack (B) verwendet, der bis auf den Gehalt an Titandioxid und Talkum im Wesentlichen oder völlig identisch ist 15 mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislack (A). Dies stellt einen besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, weil der wässrige Basislack (A) in diesem Falle in einfacher Weise durch Zugabe von Titandioxid und Talkum zu dem wässrigen Basislack (B) hergestellt werden kann.

Zwar kann der wässrige Basislack (B) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren ist es aber von Vorteil, wenn er mit Hilfe der pneumatischen Spritzapplikation appliziert 25 wird. Vorzugsweise wird er in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Basislackschicht (A) eine Trockenschichtdicke von 6 bis 10 µm, insbesondere 6 bis 8 µm, resultiert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige 30 Basislackschicht (B) sofort mit dem Beschichtungsstoff (C) beschichtet.

Oder sie wird zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem Beschichtungsstoff (C) beschichtet.

- 5 Vorzugsweise werden die wässrigen Basislacke (A) und (B) mit einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke (A + B) von insgesamt 10 bis 25 µm, insbesondere 12 bis 20 µm, resultiert.
- 10 Bei dem Beschichtungsstoff (C) handelt es sich um einen transparenten, insbesondere optisch klaren, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff, insbesondere einen Klarlack.

Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung, wie nahe Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung, und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, Neutronenstrahlung und Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

20 Als Klarlacke (C) kommen alle üblichen und bekannten Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbaren Klarlacke in Betracht.

25 Thermisch härtbare Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke (C) sind aus den Patentanmeldungen DE 42 04 518 A 1, EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1, EP 0 594 142 A 1, EP 0 604 992 A 1 oder EP 0 596 460 A 1 den 30 internationalen Patentanmeldungen WO 94/10211, WO 94/10212, WO

Pulverklarlacke (C) enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

5 Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke (C) sind aus der US-Patentschrift US 4,268,542 A 1 und den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 13 547 A 1, EP 0 652 264 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1 oder DE 198 14 471 A 1 bekannt.

10 Pulverslurry-Klarlacke (C) enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke (B.2) in einem wäßrigen Medium dispergiert.

15 Mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke, Pulverklarlacke und Pulverslurry-Klarlacke (C) gehen beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 1, EP 0 540 884 A 1; EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1 oder EP 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 199 17 965 A 1, DE 198 35 206 A 1, DE 197 09 467 A 1, DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1 oder DE 20 03 579 B 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A, US 4,675,234 A, US 4,634,602 A, US 4,424,252 A, US 4,208,313 A, US 4,163,810 A, US 4,129,488 A, US 4,064,161 A oder US 3,974,303 A hervor.

25 Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke, Pulverklarlacke und Pulverslurry-Klarlacke (C) gehen beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 198 18 735 A 1, WO 98/40170, DE 199 08

013 A 1, DE 199 08 018 A 1, EP 0 844 286 A 1 oder EP 0 928 800 A 1
hervor.

Vorzugsweise werden thermisch härtbare oder thermisch und mit
5 aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke (C) verwendet.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren ausgewählte Klarlack (C) wird
mit Hilfe der üblichen und bekannten Applikationsverfahren, die an den
Aggregatzustand (flüssig oder pulverförmig) des Klarlacks (C) angepasst
10 sind, appliziert.

Die Beschichtungsstoffe (A), (B) und (C) können auf

- (i) ungrundierte Substrate,
- 15 (ii) mit mindestens einer, insbesondere einer, nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtete Substrate oder
- (iii) mit mindestens einer, insbesondere einer, vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtete Substrate

20 appliziert werden.

Die Substrate können aus den unterschiedlichsten Materialien und
Kombinationen von Materialien aufgebaut sein. Vorzugsweise bestehen
sie aus Metallen, Kunststoffen, Glas, Holz, Leder, Textil, Keramik oder
25 Naturstein, bevorzugt aus Metallen, Kunststoffen und Glas, insbesondere
aus Metallen und Kunststoffen.

Die Substrate können die unterschiedlichsten Verwendungszwecke
haben. Vorzugsweise handelt es sich bei den Substraten um Karosserien
30 von Fortbewegungsmitteln, inklusive Wasserfahrzeuge,

Schienenfahrzeuge, Fluggeräte, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, insbesondere PKW, Motorräder, Lastwagen und Omnibusse, und Teile hiervon; Bauwerke und Teile hiervon; Türen, Fenster; Möbel; industrielle Kleinteile; mechanische, optische und elektronische Bauteile; Coils, Container; Emballagen, Glashohlkörper und Gegenstände des täglichen Bedarfs.

Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um Karosserien von PKW und Teilen hiervon.

10

Vorzugsweise sind die Karosserien mit einer Grundierung (G) versehen.

Bestehen die Karosserien aus Stahl werden übliche und bekannte Elektrotauchlackierungen als Grundierungen (G) verwendet. Die 15 Elektrotauchlackierungen (G) werden in üblicher und bekannter Weise aus elektrophorethisch, insbesondere kathodisch, abscheidbaren Elektrotauchlacken hergestellt. Die resultierenden 20 Elektrotauchlackschichten (G) können vor der Applikation des wässrigen Basislacks (A) thermisch gehärtet werden. Sie können aber auch lediglich getrocknet und dabei nicht oder nur partiell gehärtet werden, wonach sie gemeinsam mit den übrigen Schichten (A), (B) und (C) gehärtet werden.

Bestehen die Karosserien aus Aluminium werden durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschichten als Grundierungen (G) 25 verwendet, die als solche nicht mehr weiter gehärtet werden müssen.

Bestehen Teile der Karosserien, d. h. so genannte Anbauteile, aus Kunststoffen, werden diese vorzugsweise mit einer üblichen und bekannten Hydrogrundierung (G) versehen, oder die 30 Haftungseigenschaften ihrer Oberfläche werden mit Hilfe chemischer

und/oder physikalischer Verfahren verbessert. Auch diesen Fällen müssen die Grundierungen (G) im allgemeinen nicht gehärtet werden.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die applizierten Schichten
- 5 (A), (B) und (C) gemeinsam thermisch gehärtet. Sofern der Klarlack (C) auch noch mit aktinischer Strahlung härtbar ist, erfolgt noch eine Nachhärtung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Sofern die gegebenenfalls verwendete Grundierung (G) noch nicht gehärtet ist, wird sie in diesem Verfahrensschritt mit ausgehärtet.

- 10 Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 Sekunden bis 2 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 1 bis 45 Minuten haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder
- 15 zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige
- 20 vollständige Vernetzung.

- Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die
- 25 thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei der der Bestandteil Wasser rasch aus den Nassschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial
- 30 Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«,

oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekudentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.

- 5 Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 170, besonders bevorzugt 60 bis 165 und insbesondere 80 bis 150 °C während einer Zeit von 1 Minute bis zu 2 Stunden, besonders bevorzugt 2 Minuten bis zu 1 Stunde und insbesondere 3 bis 30 Minuten.
- 10 Die thermische Härtung kann durch die Härtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, ergänzt werden. Dabei können die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt werden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 799 A 1, Seite 11, Zeilen 5 bis 21, beschrieben werden.
- 15 Die resultierenden farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind von hervorragender Automobilqualität, sodass sie auch für die Lackierung von PKW der Oberklasse in Betracht kommen. Sie weisen eine hervorragende Steinschlagfestigkeit auf, die auch nach langer Exposition an Sonnenlicht nicht abnimmt.
- 20

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

- 25 **Die Herstellung eines wässrigen Basislacks (B)**

In einem geeigneten Rührgefäß wurden 32 Gewichtsteile eines wässrigen Verdickungsmittels (Laponite ®, 3-prozentige wässrige Paste eines synthetischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikats der Firma Laporte)

vorgelegt. Dazu wurden unter Röhren 4 Gewichtsteile der Dispersion des Methacrylatcopolymersats (a.1) gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, »D Herstellung des erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierte Polyacrylates«, Seite 7, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 5 23, 3 Gewichtsteile der Polyesterlösung gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, »A Herstellung einer wässrigen Polyesterharzlösung«, Seite 7, Zeilen 7 bis 19, 4 Gewichtsteile eines handelsüblichen Melamin-Formaldehydharzes (Cymel ® 327), 17. Gewichtsteile der Primärdispersion des Ppropfmischpolymerisats gemäß 10 der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, »Beispiel 2 - Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisats 1«, Seite 20, Zeilen 9 bis 21, 1,0 Gewichtsteile eines Neutralisationsmittels (Dimethylethanolamin, 10-prozentig in Wasser), 10 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 3 Gewichtsteile 15 Isopropanol und 3 Gewichtsteile Ethylhexanol hinzugegeben.

Parallel dazu wurde eine Aluminiumeffektpigment-Präparation aus 4 Gewichtsteinen einer handelsüblichen Aluminiumeffektpigmentpaste, 8 Gewichtsteinen Butylglykol und 1,0 Gewichtsteinen der oben beschriebenen 20 Polyesterlösung hergestellt und zur der vorstehend beschriebenen Mischung unter Röhren hinzu gegeben.

Anschließend wurde der wässrige Basislack (B) mit dem oben beschriebenen Neutralisationsmittel auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und 25 mit deionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 80 bis 100 mPas bei einer Scherrate von 1.000s^{-1} eingestellt.

Herstellbeispiel 2

30 Die Herstellung eines wässrigen Basislacks (A)

Für die Herstellung des wässrigen Basislacks (A) wurden zunächst

- eine Talkum-Paste aus, bezogen auf die Paste, 30 Gew.-% Talkum und 70 Gew.-% der Dispersion des Methacrylatcopolymers (a.1) gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, »D 5 Herstellung des erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierte Polyacrylates«, Seite 7, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 23,
- 10 - eine Titandioxid-Paste aus, bezogen auf die Paste, 50 Gew.-% Titandioxid und 50 Gew.-% der Dispersion des Methacrylatcopolymers (a.1) gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, »D 10 Herstellung des erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierte Polyacrylates«, Seite 7, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 23, sowie
- 15 - eine Russ-Paste aus, bezogen auf die Paste, 10 Gew.-% Russ Monarch ® 1400 und 90 Gew.-% der Dispersion des Methacrylatcopolymers (a.1) gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, »D 15 Herstellung des erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierte Polyacrylates«, Seite 7, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 23,

hergestellt.

- 20 Zu dem wässrigen Basislack (B) wurden 6 Gewichtsteile der Talkum-Paste, 6 Gewichtsteile der Titandioxid-Paste und 0,075 Gewichtsteile der Russ-Paste unter Rühren hinzu gegeben, wodurch der wässrige Basislack (A) resultierte.

Beispiel 1 und Vergleichsversuche V 1 und V 2

Die Herstellung von effektgebenden Mehrschichtlackierungen

- 5 Für das Beispiel 1 wurden der wässrige Basislack (A) des Herstellbeispiels 2, der wässrige Basislack (B) des Herstellbeispiels 1 und ein handelsüblicher Zweikomponenten-Klarlack (C) der Firma BASF Coatings AG verwendet.
- 10 Für den Vergleichsversuch V 1 wurden nur der wässrige Basislack (B) des Herstellbeispiels 1 für die Herstellung der effektgebenden Schichten (A) und (B) und der handelsübliche Einkomponenten-Klarlack (C) der Firma BASF Coatings AG verwendet.
- 15 Für den Vergleichsversuch V 2 wurde ein handelsüblicher Einbrennfüller der Firma BASF Coatings AG, der wässrige Basislack (B) und der handelsübliche Einkomponenten-Klarlack (C) der Firma BASF Coatings AG verwendet.
- 20 Als Substrate wurden Prüftafeln aus Stahl der Abmessungen 20x 20 cm, die mit einer üblichen und bekannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 20 µm beschichtet waren, verwendet.

Bei Beispiel 1 wurde zunächst der wässrige Basislack (A) durch elektrostatische Spritzapplikation (ESTA) in einer Nassschichtdicke aufgetragen, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 10 µm resultierte. Die resultierende Basislackschicht (A) wurde während 4 Minuten abgelüftet und anschließend mit dem wässrigen Basislack (B) durch pneumatische Spritzapplikation in einer Nassschichtdicke von 7 30 beschichtet, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 7

µm resultierte. Die Basislackschichten (A) und (B) wurden während 10 Minuten bei 80 °C getrocknet. Danach wurde der Klarlack (C) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 40 µm resultierte. Die Klarlackschicht (C) wurde 5 während 5 Minuten abgelüftet. Anschließend wurden die Schichten (A), (B) und (C) in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 130 °C eingearbeitet.

Für den Vergleichsversuch V 1 wurde Beispiel 1 wiederholt, nur dass an 10 Stelle des wässrigen Basislacks (A) der wässrige Basislack (B) verwendet wurde.

Für den Vergleichsversuch V 2 wurde Beispiel 1 wiederholt, nur dass an 15 Stelle des wässrigen Basislacks (A) der handelsübliche Einbrennfüller verwendet wurde, der in einer Nassschichtdicke appliziert wurde, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 30 µm resultierte, und der vor der Applikation des wässrigen Basislacks (B) während 20 Minuten bei 150 °C in einem Umluftofen eingearbeitet wurde.

20 Die Steinschlagfestigkeit der resultierenden effektgebenden Mehrschichtlackierungen wurde mit Hilfe des VDA-Steinschlag-Tests und der DaimlerChrysler-Kugelschußprüfung ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1. Sie untermauern, dass die wässrige Basislackierung (A) selbst bei einer Trockenschichtdicke von nur 10 µm eine 25 Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von 30 µm in vollem Umfang ersetzen konnte.

Tabelle 1: Steinschlagfestigkeit nach VDA und DaimlerChrysler

30 Prüfung Vergleichsversuche: Beispiel 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Substraten, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- 5
- (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Lackierung,
 - (B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung und
 - 10 (C) mindestens eine transparente Lackierung,

durch sukzessive Applikation mindestens eines physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A), mindestens eines thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (B) und mindestens eines Beschichtungsstoffs 15 (C) auf ein

- 20
- (i) ungrundiertes Substrat,
 - (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder
 - (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

25 und gemeinsame Härtung

- (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder
- (2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung(en) (G),

dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A)

- (a.1) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, herstellbar durch Copolymerisation von mindestens einem säuregruppenfreien (Meth)Acrylatmonomeren (a.11), mindestens einem säuregruppenfreien, hydroxylgruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.12) und mindestens einem von (a.11) und (a.12) verschiedenen, säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.13) in der organischen Lösung mindestens eines Polyurethans (a.16), das keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, und fortgesetzte Copolymerisation unter Zugabe mindestens eines mindestens eine Säuregruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.14) und mindestens eines säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren (a.15) sowie partielle oder vollständige Neutralisation,
- (a.2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment,
- (a.3) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment und
- (a.4) Talkum
- enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) das (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1) in

einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1), bezogen auf die Summe an Monomeren (a.11) bis (a.15), 40 bis 90 Gew.-% an Monomeren (a.11), 0 bis 45 Gew.-% an Monomeren (a.11), 0 bis 40 Gew.-% an Monomeren (a.13), 2,5 bis 15 Gew.-% an Monomeren (a.14) und 0 bis 60 Gew.-% an Monomeren (a.15) einpolymerisiert enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1), bezogen auf die Summe an Monomeren (a.11) bis (a.15), 40 bis 80 Gew.-% an Monomeren (a.11), 4 bis 34 Gew.-% an Monomeren (a.11), 10 bis 30 Gew.-% an Monomeren (a.13), 3 bis 7 Gew.-% an Monomeren (a.14) und 0 bis 28 Gew.-% an Monomeren (a.15) einpolymerisiert enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)Acrylatcopolymerisat (a1), bezogen auf seinen Festkörper, 5 bis 30 Gew.-% des Polyurethans (a.16) und 70 bis 95 Gew.-% an einpolymerisierten Monomeren (a.11) bis (a.15), enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (a.16) durch Umsetzung (a.161) mindestens eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyester- und Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, und

(a.162) mindestens eines Polyisocyanats sowie gegebenenfalls

5 (a.163) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine (potenziell) anionische Gruppe im Molekül,

10 (a.164) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül und

15 (a.165) mindestens einer Verbindung eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 60 bis 600 Dalton, enthaltend Hydroxyl- und/oder Aminogruppen im Molekül

herstellbar ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das farb- und/oder effektgebende Pigment
20 (a.2) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, fargebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten, ausgewählt wird.

25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das die UV-Strahlung absorbierende Pigment (a.3) aus der Gruppe, bestehend aus Titandioxid-Pigmenten und Russ-Pigmenten ausgewählt wird.

30

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) ein Titandioxid-Pigment (a.3) und ein Russ-Pigment (a.3) enthält.
5
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A), bezogen auf seinen Festkörper, das Titandioxid-Pigment (a.3) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% und das Russ-Pigment (a.3) in einer Menge von 0,001 bis 2 Gew.-% enthält.
10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A), bezogen auf seinen Festkörper, 0,1 bis 5 Gew.-% Talkum (a.4) enthält.
15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) mindestens einen Zusatzstoff (a.5) enthält.
20
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (a.5) aus der Gruppe, bestehend aus Vernetzungsmitteln, von den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (a.1) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, von den Pigmenten (a.2) bis (a.4) verschiedenen, organischen und anorganischen, bunten und unbunten, transparenten, opaken, organischen und anorganischen Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln, organischen Lösemitteln, Trockenstoffen, Antiabsetzmitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren,
25
30

21. August 2003

Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernden Additiven und Flammenschutzmitteln; ausgewählt wird.

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) durch elektrostatische Spritzapplikation appliziert wird.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (B) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat (a.1) enthält.
- 15 16. Verfahren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (B) durch pneumatische Spritzapplikation appliziert wird.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe (A) und (B) mit einer Nassschichtdicke appliziert werden, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke (A + B) von insgesamt 10 bis 25 µm resultiert.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Trockenschichtdicke (A + B) insgesamt 12 bis 20 µm resultiert.
- 25 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) mit einer Nassschichtdicke appliziert wird, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke von 8 bis 12 µm resultiert.

21. August 2003

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (B) mit einer Nassschichtdicke appliziert wird, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke von 6 bis 10 µm resultiert.

5

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (C) thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar ist.

10 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Grundierung (G) ein elektrophorethisch abscheidbarer Elektrotauchlack verwendet wird.

15

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teile hiervon, Bauwerke und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, industrielle Kleinteile, mechanische, optische und elektronische Bauteile, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörper und Gegenstände des täglichen Bedarfs sind.

20

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, umfassend

- 5 (A) eine erste farb- und/oder effektgebende Lackierung,
(B) eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung und
(C) eine transparente Lackierung,
- 10 durch Applikation thermisch härtbarer, wässriger Beschichtungsstoffe (A)
und (B) und eines Beschichtungsstoffs (C) auf
 - (i) ungrundierte Substrate oder
 - (ii) mit einer ungehärteten Grundierung (G) oder
 - (iii) gehärteten Grundierung (G) beschichtete Substrate
- 15 und gemeinsame Härtung der Nassschichten (A), (B) und (C) sowie
gegebenenfalls der ungehärteten Grundierung (G), wobei der
Beschichtungsstoff (A)
- 20 (a.1) ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, herstellbar durch Copolymerisation
von säuregruppenfreien (Meth)Acrylatmonomeren (a.11),
säuregruppenfreien, hydroxylgruppenhaltigen, olefinisch
ungesättigten Monomeren (a.12) und von (a.11) und (a.12)
verschiedenen, säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten
Monomeren (a.13) in der organischen Lösung eines Polyurethans
25 (a.16), das keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten
Doppelbindungen enthält, fortgesetzte Copolymerisation unter
Zugabe von Säuregruppen enthaltenden, olefinisch ungesättigten
Monomeren (a.14) und säuregruppenfreien, olefinisch
ungesättigten Monomeren (a.15) und Neutralisation,
- 30

21. August 2003

- (a.2) farb- und/oder effektgebende Pigmente,
 - (a.3) UV-Strahlung absorbierende Pigmente und
 - 5
 - (a.4) Talkum
- enthält.